第 51 卷 第 10 期
2015 年 10 月 第1219-1226页
金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.10
Oct. 2015 pp.1219-1226

微量元素Hf对镍基粉末高温合金FGH97显微组织的影响*

张义文[1,2) 韩寿波[1,2) 贾 建[1,2) 刘建涛[1,2) 胡本芙[3)

1) 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081
2) 钢铁研究总院高温合金新材料北京市重点实验室, 北京 100081
3) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

摘 要 利用SEM和物理化学相分析方法研究了5种Hf含量的FGH97粉末高温合金中γ'相和MC型碳化物形貌、化学组成及含量. 结果表明: Hf促进γ'相和MC相析出, 改变γ'相和MC相的化学组成, 对MC相的尺寸和形貌影响不大, 显著影响γ'相的尺寸和形貌, 促使γ'相的形态失稳, 导致立方状γ'相发生分裂, 使γ'相更快地进入稳定的立方状择优形态. 在FGH97合金中添加Hf, 可通过改变错配度δ, 从而改变γ'相发生分裂的临界尺寸D_c. 建立了D_c与Hf含量w(Hf)的关系式: $D_c=315.4+640.2w(\mathrm{Hf})-358.2[w(\mathrm{Hf})]^2$. 随着Hf含量的增加, $|\delta|$逐渐变小, D_c增大. γ'相长大到临界尺寸时, γ'相由立方状分裂为八重小立方体状.

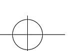
关键词 粉末高温合金, FGH97, Hf, γ'相形态稳定性, MC型碳化物
中图法分类号 TG113.12 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)10-1219-08

EFFECT OF MICROELEMENT Hf ON THE MICRO-STRUCTURE OF POWDER METALLURGY SUPERALLOY FGH97

ZHANG Yiwen [1,2), *HAN Shoubo* [1,2), *JIA Jian* [1,2), *LIU Jiantao* [1,2), *HU Benfu* [3)
1) High Temperature Material Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081
2) Beijing Key Laboratory of Advanced High Temperature Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081
3) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083
Correspondent: ZHANG Yiwen, professor, Tel: (010)62186736, E-mail: yiwen64@126.com
Supported by International Science & Technology Cooperation Program of China (No.2014DFR-50330)
Manuscript received 2015-07-13, in revised form 2015-08-19

ABSTRACT Microelement Hf added in Ni-based powder metallurgy (PM) superalloy can modify microstructure and improve mechanical properties, such as stress-rupture life, creep resistance and crack growth resistance, and also benefit to eliminate notch sensitivity. So systematically studying the effect of microelement Hf on PM superalloy microctructure will help to comprehend its corresponding mechanism. The effects of microelement Hf on the morphologies, chemical compositions and content of γ' phase and MC carbide in FGH97 PM Superalloy were investigated by means of SEM and physiochemical phase analysis. The results showed that Hf facilitated the precipitations of γ' phase and MC carbide, and changed chemical compositions of γ' phase and MC carbide, the effect of Hf on the size and morphology of MC carbide was not obvious, while Hf greatly affected the size and morpholo-

* 国家国际科技合作计划资助项目2014DFR50330
收到初稿日期: 2015-07-13, 收到修改稿日期: 2015-08-19
作者简介: 张义文, 男, 1964年生, 教授级高工
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00384



gy of γ′ phase and accelerated the splitting of γ′ phase from one instable cubic γ′ particle to stable octet of cubes. As Hf affected the lattice misfit of γ′/γ phase (δ), modifying Hf content changed the critical splitting size of γ′ phase (D_c). The relationship between D_c and Hf content (w(Hf)) was found to be D_c=315.4+640.2w(Hf)−358.2[w(Hf)]^2. With Hf content increased, the absolute value of δ decreased and D_c increased. Cubic γ′ particle split into an octet of cubes when γ′ phase grew up to the critical splitting size.

KEY WORDS powder metallurgy superalloy, FGH97, Hf, γ′ phase morphology stability, *M*C carbide

在镍基粉末高温合金中添加微量元素Hf, 可通过改善显微组织提高合金的持久寿命、蠕变抗力和裂纹扩展抗力, 消除缺口敏感性[1~4]. 微量元素Hf促进γ′相和*M*C型碳化物的析出, Hf进入γ′相和*M*C型碳化物, 形成了含Hf的γ′相和*M*C型碳化物, 并改变了γ′相和*M*C型碳化物的化学组成, 增加了γ′相和*M*C型碳化物的晶格常数[5,6].

已有研究表明, 在镍基粉末高温合金中添加Hf改变了γ′相的形态, 例如: 在镍基粉末高温合金IN100中添加Hf, 可促使γ′相长大, 与含0.40%Hf(质量分数, 下同)的合金相比, 含1.05%Hf的合金中块状γ′相变得更粗大, 对合金强化作用不明显[1]; 在镍基粉末高温合金NASA IIB-11中添加Hf, 可促使γ′相以网格状析出[5]; 文献[6]报道了在镍基粉末高温合金Astroloy中添加0.25%~1.7%的Hf对γ′相形貌有重大的影响, 随着Hf含量的增加, 从合金中析出大量的扇形排列的γ′相, 这种形貌可以解释为一个或多个γ′相在晶界上形核, 随后长大到基体中, 消耗的元素不断从基体扩散至γ′相, 促使γ′相形成分支, 呈现放射状长大, 最终形成了扇形排列的γ′相. 研究[1,2,6]表明, 镍基粉末高温合金中添加适量的Hf使*M*C型碳化物呈弥散分布. 可见, 在不同镍基粉末高温合金中添加Hf, 会使γ′相呈现不同的形态. 另外, 研究[7~10]表明, 在弹性应变场作用下镍基高温合金中单独的立方状γ′相可分裂为二重平行状(doublet of plantes)和八重小立方体组态(octet of cubes), γ′相尺寸不但不长大, 反而变成尺寸更小的立方状γ′相.

在镍基粉末高温合金中添加过量的Hf对改善合金综合力学性能作用不大[2]. 目前正在使用的含Hf的镍基粉末高温合金中, 比如N18, RR1000, EP741NP和FGH97等, Hf含量控制在0.8%以下[4,11~13]. 为此, 本工作研究了Hf含量对FGH97镍基粉末高温合金中γ′相和*M*C型碳化物的化学组成、形貌、尺寸以及含量的影响, 有助于认识微量元素Hf对粉末高温合金组织与性能之间关系的影响.

1 实验方法

实验选用不同Hf含量的FGH97镍基粉末高温合金. FGH97合金中含有Co, Cr, W和Mo固溶强化元素, 以及Al, Ti, Nb, Zr和Hf等γ′相和*M*C型碳化物形成元素. FGH97合金的主要化学成分(质量分数, %)为: C 0.04, Co 15.75, Cr 9.0, W 5.55, Mo 3.85, Al 5.05, Ti 1.8, Nb 2.6, Hf 0~0.89, B和Zr微量, Ni余量. 本工作采用的5种Hf含量(质量分数, 下同)分别为0, 0.16%, 0.30%, 0.58%和0.89%. 使用等离子旋转电极法制备合金粉末, 颗粒尺寸为50~150 μm, 采用热等静压固结成形, 热等静压温度为1200 ℃. 将固结成形的试样在1200 ℃保温4 h后空冷, 而后进行3级时效处理, 终时效为在700 ℃保温15~20 h后空冷.

采用物理化学相分析方法确定γ′相和*M*C型碳化物的化学组成和含量, 用JSM-6480LV型扫描电镜(SEM)观察合金中碳化物的形貌, 用图像分析仪统计碳化物颗粒的尺寸, 500倍下统计10个视场. 用JSM-6480LV型SEM和SUPRA 55型热场发射扫描电镜(FEG-SEM)观察γ′相形貌. SEM试样采用电解抛光后电解浸蚀制备, 电解抛光制度为20%H_2SO_4+80%CH_3OH (体积分数)的电解液, 电压为30 V, 时间为15~20 s; 电解浸蚀制度为85 mL H_3PO_4+5 mL H_2SO_4+8 g CrO_3的电解液, 电压为5 V, 时间为3~6 s. 用Image-Pro Plus 6.0软件统计γ′相尺寸. 用D/max 2500H型X射线衍射仪(XRD)测算合金块状试样中γ′相的晶格常数和γ′/γ相间错配度, 用TTR3型XRD测算从合金中萃取的γ′相粉末的晶格常数, 采用Cu靶, Cu$K_{\alpha 1}$的波长为0.15406 nm, 测算方法见文献[14].

2 实验结果

2.1 合金的相组成

实验结果表明, 5种Hf含量的FGH97合金由基体γ相、γ′相、*M*C型碳化物以及微量的M_6C型碳化物和M_3B_2型硼化物组成, γ′相和*M*C型碳化物为主要析出相. 表1给出了不同Hf含量FGH97合金中相含量的物理化学相分析结果. 由表1可知, 随着合金中Hf含量的增加, *M*C型碳化物含量增加, γ′相含量也略有增加. γ′相含量占62%左右, *M*C型碳化物不超过0.34%, M_6C型碳化物和M_3B_2型硼化物总量不超过0.21%. 由此可见, 添加不同Hf含量的FGH97合



表1 不同Hf含量FGH97合金中的相含量

Table 1 Phases contents in FGH97 alloys with different Hf contents

(mass fraction / %)

Hf content	γ	γ'	MC	$M_6C+M_3B_2$
0	37.678	61.930	0.264	0.128
0.16	37.503	62.080	0.266	0.151
0.30	37.378	62.180	0.270	0.172
0.58	37.062	62.450	0.293	0.195
0.89	36.762	62.690	0.338	0.210

金中没有发现新相. 从不含Hf到含0.89%Hf的FGH97合金, 晶粒形状较规则, 尺寸变化不大, 晶粒尺寸为30~40 μm.

2.2 γ'相的形貌和组成

5种Hf含量的FGH97合金中, γ'相分布在晶内和晶界, 存在3种形态的γ'相: 在固溶冷却过程中从γ固溶体中析出的晶界大尺寸γ'相称为晶界γ'相; 在固溶冷却过程中从过饱和γ固溶体中析出的晶内方形γ'相称为二次γ'相; 在时效过程中从过饱和γ固溶体二次析出的细小γ'相称为三次γ'相. 图1给出了Hf含量为0.30%的FGH97合金中γ'相的形貌. 可见, 晶界γ'相和二次γ'相为块状(图1a), 三次γ'相为颗粒状(图1b).

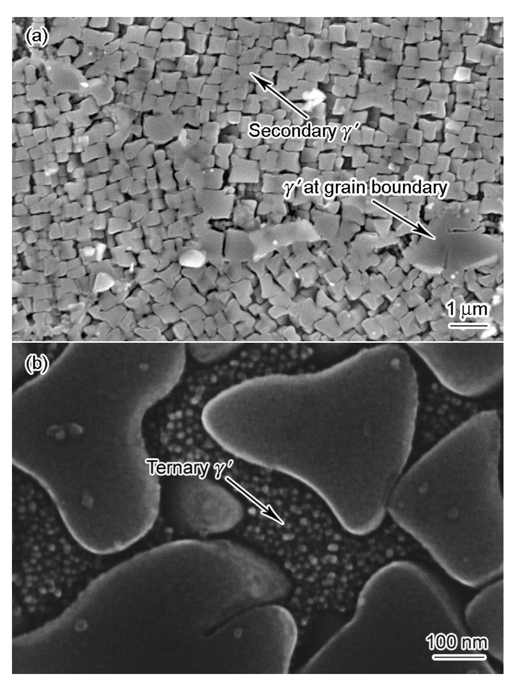


图1 Hf含量为0.30%的FGH97合金中的γ'相形貌的SEM像

Fig.1 Low (a) and high (b) magnified SEM images of γ' phase in FGH97 alloy with 0.30%Hf

实验结果表明, FGH97合金中添加微量Hf不改变晶界γ'相和三次γ'相的形貌, 但对二次γ'相形貌影响较大. 图2给出了不同Hf含量的FGH97合金中的二次γ'相形貌的SEM像. 可见, 在不含Hf和含0.16%Hf的合金中二次γ'相主要为立方状(图2a和b); 随着合金中Hf添加量的增加, 二次γ'相发生长大和分裂, 在含0.30%Hf的FGH97合金中二次γ'相主要为八重小立方体状和蝴蝶状(图2c); 在含0.58% Hf的合金中二次γ'相主要为立方状和八重小立方体状(图2d); 在含0.89%Hf的合金中二次γ'相主要为立方状(图2e).

表2给出了不同Hf含量的FGH97合金中γ'相的含量. 由表2可知, 随着合金中Hf添加量的增加, γ'相含量略有增加, 由不含Hf合金的61.9%增加到含0.89%Hf合金的62.7%; 晶界γ'相含量占5%以下, 二次γ'相含量占50%以上, 三次γ'相含量占7%以下, 3种γ'相量的比例变化也不大. FGH97合金中加入Hf, γ'相为主要含Ni, Co, Al, Ti, Nb和Hf的$(Ni, Co)_3(Al, Ti, Nb, Hf)$, Hf置换了Al, 其它元素变化不明显. 图3给出了不同Hf含量的FGH97合金γ'相中Al和Hf的含量. 可见, 随着合金中Hf含量的增加, γ'相中Hf含量逐渐增加, Al含量逐渐减少, Al被Hf置换量增大. Hf含量为0, 0.16%, 0.30%, 0.58%和0.89%时, γ'相的化学组成式分别为$(Ni_{0.852}Co_{0.148})_3(Al_{0.783}Ti_{0.129}Nb_{0.088})$, $(Ni_{0.854}Co_{0.146})_3(Al_{0.781}Ti_{0.129}Nb_{0.088}Hf_{0.002})$, $(Ni_{0.855}Co_{0.145})_3(Al_{0.778}Ti_{0.129}Nb_{0.088}Hf_{0.005})$, $(Ni_{0.856}Co_{0.144})_3(Al_{0.773}Ti_{0.129}Nb_{0.088}Hf_{0.010})$和$(Ni_{0.857}Co_{0.143})_3(Al_{0.767}Ti_{0.129}Nb_{0.088}Hf_{0.016})$, γ'相中Al被Hf置换的量分别为0, 0.2%, 0.5%, 1.0%和1.6%. 表3给出了不同Hf含量的FGH97合金中γ'相的平均尺寸. 由表3可知, 随着合金中Hf含量的增加, 三次γ'相的尺寸变化不大, 平均尺寸在14~18 nm之间; 晶界γ'相和二次γ'相的尺寸先增大随后又逐渐减小, 晶界γ'相的平均尺寸在820~1450 nm之间, 二次γ'相的平均尺寸在276~511 nm之间; 含0.30%Hf的合金中晶

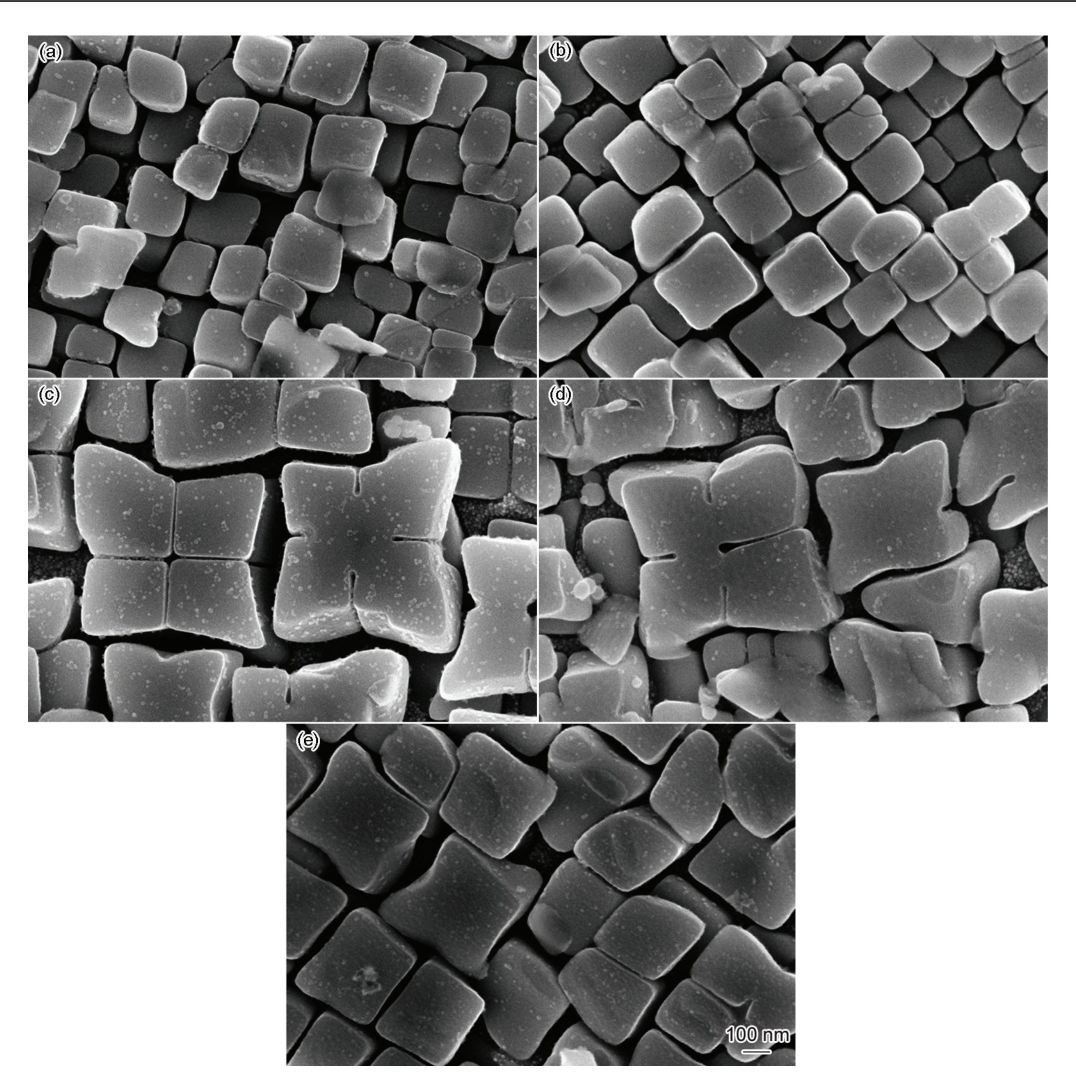


图2 不同Hf含量的FGH97合金中的二次γ′相形貌的SEM像

Fig.2 SEM images of secondary γ′ phase in FGH97 alloys with 0 (a), 0.16%Hf (b), 0.30%Hf (c), 0.58%Hf (d) and 0.89%Hf (e), respectively

表2 不同Hf含量的FGH97合金中γ′相的含量

Table 2 γ′ phase contents in FGH97 alloys with different Hf contents

(mass fraction / %)

Hf content	γ′ phase at grain boundary	Secondary γ′ phase	Ternary γ′ phase	Total
0	3.0	54.2	4.7	61.9
0.16	3.6	53.0	5.5	62.1
0.30	4.6	50.9	6.7	62.2
0.58	4.4	51.7	6.4	62.5
0.89	4.3	52.0	6.4	62.7

界γ′相和二次γ′相的尺寸最大, 分别为1450和551 nm. 不同Hf含量的FGH97合金中二次γ′相尺寸均呈正态分布. 由于Hf的原子半径比Al大, 所以合金中添加Hf后γ′相的晶格常数增大. 块状合金试样和萃取的γ′相粉末的XRD分析结果表明, 不同Hf含量的FGH97合金中γ′相的晶格常数由不含Hf合金的0.35928 nm增加到含0.89%Hf合金的0.35953 nm, 粉末状γ′相的晶格常数由不含Hf合金的0.35890 nm增加到含0.89%Hf合金的0.35922 nm. 在块状合金试样中γ′相的晶格常数小于γ基体相, 形成负错配, 因此γ′相受到γ基体相的拉应力作用, 使γ′相原子间距增大, 晶格常数增大.

当γ'相从合金中萃取出来后, 受到的这种拉应力消失, γ'相处于无约束状态, 因此粉末状γ'相晶格常数小于在块状试样中γ'相的晶格常数.

2.3 *M*C型碳化物的形貌和组成

FGH97合金中添加不同含量的Hf没有改变*M*C型碳化物的形貌, 颗粒状*M*C型碳化物弥散分布在晶内和晶界处, 晶界上的*M*C型碳化物尺寸较大. 随着FGH97合金中Hf添加量的增加, *M*C型碳化物尺寸变化不大, 平均尺寸在0.878~1.064 μm之间. 图4给出了Hf含量为0.30%的FGH97合金中*M*C型碳化物形貌的SEM像.

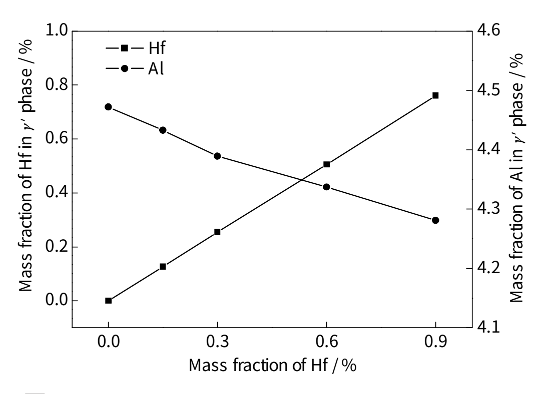


图3 不同Hf含量的FGH97合金γ'相中Al和Hf的含量

Fig.3 Changes of Al and Hf amounts in γ' phase with different Hf contents in FGH97 alloys

在FGH97合金中加入Hf, 形成的*M*C型碳化物为主要含Nb, Ti和Hf的复合碳化物(Nb, Ti, Hf)C. 图5示出了*M*C型碳化物含量以及*M*C型碳化物中Nb, Ti和Hf含量与合金中Hf含量的关系. 可见, 随着合金中Hf添加量的增加, *M*C型碳化物形成元素Nb, Ti和Hf含量的总量增加, 因此*M*C型碳化物的含量增加, 由不含Hf合金的0.264%增加到0.89%Hf合金的0.338%. 图6给出了*M*C型碳化物中的Nb, Ti和Hf含量随合金中Hf含量的变化. 可见, 随着合金中Hf含量的增加, *M*C型碳化物中Hf含量逐渐增加, Nb和Ti含量逐渐减少, 表明Hf置换了Nb和Ti. 同时, 随着合金中Hf含量的增加, *M*C型碳化物中更多的Ti和Nb被置换, Ti和Nb被置换比例基本相同, 约为1∶1, 与合金中Hf含量无关, 结果如表4所示. Hf含量为0, 0.16%, 0.30%, 0.58%和0.89%时, *M*C型碳化物简化的化学组成式分别为$(Nb_{0.664}Ti_{0.336})C$, $(Nb_{0.654}Ti_{0.323}Hf_{0.023})C$, $(Nb_{0.642}Ti_{0.308}Hf_{0.050})C$, $(Nb_{0.619}Ti_{0.280}Hf_{0.101})C$和$(Nb_{0.574}Ti_{0.253}Hf_{0.173})C$. 由于Hf的原子半径比Nb和Ti大, 所以合金中添加Hf后*M*C型碳化物的晶格常数稍有增大. 萃取碳化物粉末的XRD结果表明, *M*C型碳化物的晶格常数由不含Hf合金的

表3 不同Hf含量的FGH97合金中γ'相的平均尺寸

Table 3 Average γ' particle sizes in FGH97 alloys with different Hf contents

(nm)

Hf content / %	γ' phase at grain boundary	Secondary γ' phase	Ternary γ' phase
0	820	276	14
0.16	890	284	16
0.30	1450	511	18
0.58	1240	411	16
0.89	1340	409	16

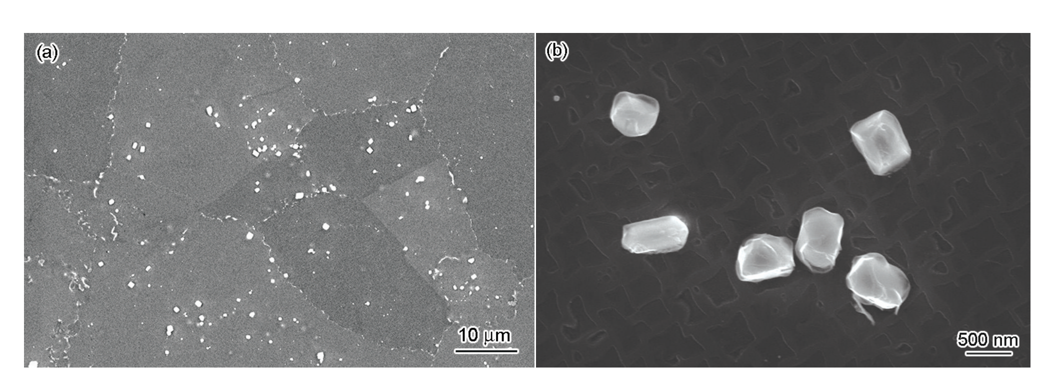


图4 Hf含量为0.30%的FGH97合金中*M*C型碳化物形貌的SEM像

Fig.4 Low (a) and high (b) magnified SEM images of *M*C carbide of FGH97 alloy with 0.30%Hf

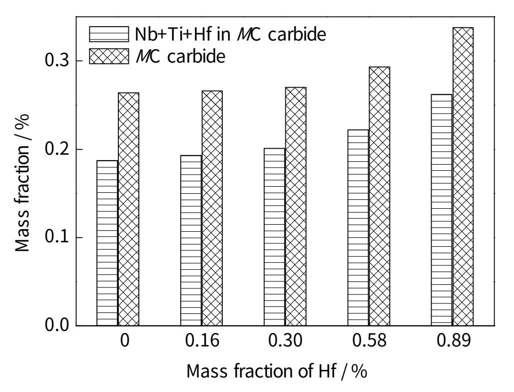


图5 *MC*型碳化物含量以及*MC*型碳化物中Nb, Ti和Hf含量与FGH97合金中Hf含量的关系

Fig.5 Relationship between mass fraction of *MC* carbide, metal elements in *MC* carbide and Hf content in FGH97 alloy

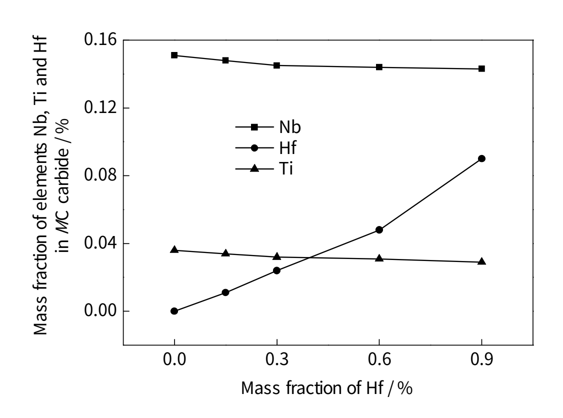


图6 *MC*型碳化物中Nb, Ti和Hf含量随FGH97合金中Hf含量的变化

Fig.6 Changes of mass fraction of Nb, Ti and Hf in *MC* carbide with Hf contents in FGH97 alloy

表4 不同Hf含量的FGH97合金中*MC*型碳化物中Ti和Nb被Hf所置换的量

Table 4 Amounts of Ti and Nb substituted by Hf in *MC* carbide of FGH97 alloys with different Hf contents

(%)

Hf content	Nb substituted by Hf	Ti substituted by Hf	Nb+Ti substituted by Hf
0.16	1.0	1.3	2.3
0.30	2.2	2.8	5.0
0.58	4.5	5.6	10.1
0.89	9.0	8.3	17.3

0.442 nm增加到含0.89%Hf合金的0.447 nm.

3 分析讨论

由上述实验结果可知, FGH97合金中Hf含量低时, γ'相为规则排列的立方状, 随着合金中Hf含量增加, 立方状γ'相发生分裂. 这表明, Hf促进立方状γ'相的长大和分裂, 立方状γ'相分裂成八重小立方体, 使γ'相更快地进入低能稳定的立方状择优形态[15].

弹性应变能理论是基于弹性应变能与界面能总和最小的原则, 决定析出相的析出特性和择优形态. γ'相的择优形态是由弹性应变能与界面能的总和的最低值决定的. 然而, γ'相颗粒之间弹性应力场发生重叠, γ'相颗粒之间产生弹性交互作用. 研究[16~19]表明: γ'相颗粒之间的弹性交互作用不仅影响γ'相的排列, 还影响单个γ'相的形貌, γ'相颗粒之间的弹性交互作用对γ'相的形态起主导作用. 共格析出的γ'相的分裂过程是一个能量降低的过程. 在γ'相分裂过程中, γ'相界面能增加, 由于分裂后γ'相颗粒之间的弹性交互作用能可以克服表面能的增加, 使系统的总能量降低, 故γ'相发生分裂时, 弹性交互作用能是γ'相分裂的驱动力. 共格析出的单个γ'相的总能量E可用下式表示[16]:

$$E = E_e + E_s + E_i \tag{1}$$

式中, E_e为由γ/γ'错配度引起的弹性应变能; E_s为γ'相的界面能; E_i为γ'相之间的弹性交互作用能, E_i为负值, E_i与错配度的绝对值$|\delta|$成正比, 即E_i来自γ/γ'错配度δ, 即产生晶格错配应力场的重叠.

微观弹性理论计算[16]表明, 当立方状γ'相尺寸较小时, 立方状γ'相的总能量比八重小立方体状低, 立方状γ'相尺寸稳定; 随着γ'相尺寸增大, 八重小立方体状γ'相的总能量比立方状γ'相低, γ'相形态不稳定, 发生分裂, γ'相呈现八重小立方体状. 显然, γ'相的形态稳定性取决于弹性交互作用能相对于表面能量的大小.

通过XRD测算出δ, 并采用Image-Pro Plus 6.0计算软件统计出γ'相颗粒发生分裂的临界尺寸D_c (γ'相颗粒刚要发生分裂时大尺寸立方状γ'相颗粒的尺寸)和γ'相的平均尺寸D_a, 结果如表5所示. 依据表5结果, 绘制出D_c与Hf含量w(Hf)的对应关系, 如图7所示. D_c与w(Hf)的关系可用下式表示:

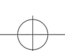


表 5 不同Hf含量的FGH97合金中 γ/γ' 错配度 δ, γ' 相颗粒发生分裂的临界尺寸 D_c 和 γ' 相的平均尺寸 D_a

Table 5 γ'/γ misfit δ, critical splitting sizes of γ' particle D_c and average γ' particle sizes D_a of FGH97 alloys with different Hf contents

Hf content / %	δ / %	D_c / nm	D_a / nm
0	–0.118	321	276
0.16	–0.095	371	284
0.30	–0.075	519	511
0.58	–0.060	547	411
0.89	–0.048	608	409

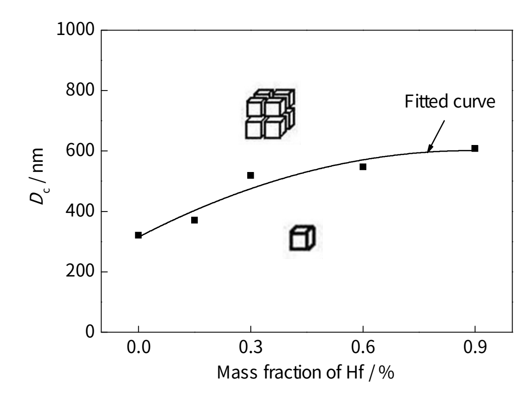


图 7 D_c 与FGH97合金中Hf含量的关系

Fig.7 Relationship between D_c and Hf content in FGH97 alloy

$$D_c = 315.4 + 640.2w(\text{Hf}) - 358.2[w(\text{Hf})]^2 \tag{2}$$

由表 5 和图 7 可知, 随着合金中Hf含量的增加, $|\delta|$逐渐变小, D_c逐渐增大. 当 γ' 相颗粒尺寸超过 D_c 时, γ' 相颗粒由立方状分裂为八重小立方状, 导致 γ' 相尺寸发生变化.

文献[20]指出, γ' 相长大到某一临界尺寸时发生分裂, 并推导出 γ' 相由立方状分裂成八重小立方状的临界尺寸表达式:

$$D_c = 50r_0 \tag{3}$$

式中, $r_0=\sigma/E_1$ 为材料的特征长度, 其中 σ 为 γ' 相的比表面能, E_1 为材料常数, 且 $E_1=-0.5\beta^2\Delta\delta^2/[c_{11}(2c_{11}-\Delta)]$, $\beta=c_{11}+2c_{12}$, $\Delta=c_{11}-c_{12}-2c_{44}$, β 为 γ' 相的体积模量, Δ 为 γ' 相的各向异性因子, c_{11}, c_{12} 和 c_{44} 为 γ' 相不同晶向的弹性常数.

假定FGH97合金中添加少量的Hf对 σ 及其他参数的影响忽略不计, 只影响 δ, 由式(3)可以得出 D_c 与 δ 的关系式:

$$D_c = 50K/\delta^2 \tag{4}$$

式中, $K=-\sigma c_{11}(2c_{11}-\Delta)/(0.5\beta^2\Delta)$.

由式(4)可知, $|\delta|$越小, D_c越大, 这证实了表 5 中 D_c 实测结果的规律性是正确的.

FGH97合金中添加Hf促进立方状 γ' 相长大, 不含Hf和含0.16%Hf的FGH97合金中绝大部分 γ' 相尺寸没有达到临界尺寸, 所以不发生分裂, 仍为立方状(图2a和b). 随着Hf添加量的增大, γ' 相尺寸继续增大, 当Hf含量为0.30%时, γ' 相长大到临界尺寸, 立方状 γ' 相颗粒开始分裂为低能的八重小立方状的择优形态(图2c). 由图2c可见, 很多 γ' 相颗粒是由4个立方体组成, 利用FEG-SEM能清晰地观察到它是由8个小立方体组成[21]. 当Hf含量达到0.89%时, γ' 相尺寸长大到远超过分裂的临界尺寸, 大部分 γ' 相已完成分裂, 变为立方状, 尺寸变小(图2d).

4 结论

(1) 不同Hf含量的FGH97合金的主要析出相为 γ' 相和 MC 型碳化物, 并含有少量的 M_6C 型碳化物和 M_3B_2 型硼化物.

(2) FGH97合金中加入Hf, 部分Hf进入 γ' 相, 占据Al亚点阵位置, 置换Al原子, γ' 相的组成变为 $(Ni, Co)_3(Al, Ti, Nb, Hf)$; 部分Hf进入 MC 型碳化物变, 置换Ti和Nb原子, 使 MC 型碳化物的组成变为(Nb, Ti, Hf)C. 随着合金中Hf含量的增加, γ' 相的含量略有增加, MC 型碳化物的含量增加.

(3) FGH97合金中添加Hf不影响 MC 型碳化物的尺寸和形貌, 却强烈地影响 γ' 相的尺寸和形态. Hf进入 γ' 相, 改变 γ' 相在长大过程中弹性交互作用能的分布状态, 促进立方状 γ' 相分裂成为八重小立方体, 使 γ' 相更快地进入稳定的立方状择优形态.

(4) FGH97合金中添加Hf通过改变错配度 δ, 改变 γ' 相发生分裂的临界尺寸 D_c. D_c 与Hf含量 w(Hf)的关系式为 $D_c=315.4+640.2w(\text{Hf})-358.2[w(\text{Hf})]^2$. 随着Hf含量的增加, 错配度的绝对值$|\delta|$逐渐变小, D_c 增大. γ' 相长大到临界尺寸时, γ' 相由立方状分裂为八重小立方状.

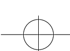
参考文献

[1] Evans D J, Eng R D. In: Hausner H H, Antes H W, Smith G D eds., *Modern Developments in Powder Metallurgy*. Vol.14, Princeton: MPIF and APMI, 1982: 51

[2] Белов А Ф, Аношкин Н Ф, Фаткуллин О Х. In: Банных О А ed., *Жаропрочные и Жаростойские Стали и Сплавы на Никелевой Основе*, Москва: Наука, 1984: 31

[3] Radavich J, Carneiro T, Furrer D, Lemsky J, Banik A. *Chin J Aeronau*, 2007; 20: 97

[4] Radavich J, Furrer D, Carneiro T, Lemsky J. In: Reed R C, Green K A eds., *Superalloys 2008*, Pennsylvania: TMS, 2008: 63



[5] Miner R V. *Metall Trans*, 1977; 8A: 259

[6] Larson J M, Volin T E, Larson F G. In: Braun J D, Arrowsmith H W, McCall J L eds., *Microstructural Science*. New York: American Elsevier Pub, 1977: 209

[7] Wang Y, Chen L Q, Khachaturyan A G. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 279

[8] Qiu Y Y. *Acta Mater*, 1996; 44: 4969

[9] Yoo Y S, Yoon D Y, Henry M F. *Met Mater*, 1995; 1: 47

[10] Qiu Y Y. *J Alloys Compd*, 1998; 270: 145

[11] Flageolet B, Villechaise P, Jouiad M. In: Green K A, Pollock T M, Haradra H eds., *Superalloys 2004*, Pennsylvania: TMS, 2004: 371

[12] Starink M J, Reed P A S. *Mater Sci Eng*, 2008; A491: 279

[13] Zhang Y W, Liu J T. *Mater Chin*, 2013; 32(1): 1
(张义文, 刘建涛. 中国材料进展, 2013; 32(1): 1)

[14] Zhang Y W, Wang F M, Hu B F. *Rare Met Mater Eng*, 2012; 41: 989
(张义文, 王福明, 胡本芙. 稀有金属材料与工程, 2012; 41: 989)

[15] Zhang Y W, Hu B F. *Acta Metall Sin*, 2015; 51: 967
(张义文, 胡本芙. 金属学报, 2015; 51: 967)

[16] Doi M, Miyazaki T, Wakatsuki T. *Mater Sci Eng*, 1984; 67: 247

[17] Doi M, Miyazaki T, Wakatsuki T. *Mater Sci Eng*, 1985; 74: 139

[18] Miyazaki T, Imamura H, Mori H, Kozakal T. *J Mater Sci*, 1981; 16: 1197

[19] Miyazaki T, Imamura H, Kozakai T. *Mater Sci Eng*, 1982; 54: 9

[20] Khachaturyan A G, Semenovskaya S V, Morris Jr J W. *Acta Metall*, 1988; 36: 1563

[21] Xia P C, Yu J J, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. *J Shandong Univ Sci Technol (Nat Sci)*, 2009; 28(1): 51
(夏鹏成, 于金江, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. 山东科技大学学报(自然科学版), 2009; 28(1): 51)

(责任编辑:肖素红)